BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

p-BIBROMCYMOLSULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

FRIEDRICH OTTO LANGGUTH

AUS

SULZBACH

BEI SAARBRÜCKEN, RHEINLANDE.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1886.

Seinem theuren Vater

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Nachstehende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT für die mir bei meinen Untersuchungen in der liebenswürdigsten Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Sulzbach, im Mai 1886.

Friedrich Langguth.

Das p-Bibromcymol wurde von Claus und Wimmel[1]) zuerst dargestellt. In Gemeinschaft mit einer Reihe seiner Schüler unternahm Claus eine eingehende Untersuchung dieses Körpers und gelangte zu höchst interessanten Ergebnissen, welche sich zum Theil in analoger Weise bis jetzt bei noch keiner der bekannten chemischen Verbindungen vollzogen hatten. — Durch Oxydation mittelst Chromsäure in Eisessig erhielten Claus, Wimmel und Kirsch eine Bibromparatoluolpropionsäure, durch Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,20 dagegen Bibromterephtalsäure, wodurch die Annahme, dass die Halogene die Seitenketten mehrfach halogenisirter aromatischer Kohlwasserstoffe gegen Oxydation absolut schützen, hinfällig wurde. Durch Nitriren des Bibromcymol erhielten Claus und Meyer[2]) eine höchst interessante Reaction. Sie fanden, dass die Propylgruppe glatt wegoxydirt wird und an ihre Stelle eine Nitrogruppe tritt, so dass Binitrobibromtoluol neben anderen Nitroprodukten (:Binitrobibromcymol:) erhalten wird.

Durch eine Abänderung der von Meyer benützten Methode beim Nitriren des Bibromcymol, nämlich unter Druckverminderung bei der Einwirkung der Sal-

[1]) Berichte d. chem. Gesellschaft Bd. 1880. Inaug. Dissert. Freiburg 62.

[2]) Inaug. Dissert. Freiburg 78.

petersäure, fanden Claus und Grätzel[1]), dass in grösserer Menge Mononitrobibromtoluol gebildet wird, das sich als identisch mit dem von Wroblewsky dargestellten erwies. Da nun die Stellung der Bromatome in diesem Mononitrobibromtoluol, erhalten durch Nitriren von Bibromtoluol, als in Parastellung befindlich von Wroblewsky[2]) ermittelt war, so ist damit auch die Stellungsfrage in Bezug auf das Bibromcymol entschieden. Bestätigt wurde diese Stellung noch durch die Versuche von Claus und Kirsch.[3]) Durch Abspaltung der Carboxylgruppen aus der Bibromterephtalsäure erhielten dieselben das p-Bibrombenzol vom Smp. 89°C., wodurch die Parastellung der Bromatome gleichfalls bewiesen ist.

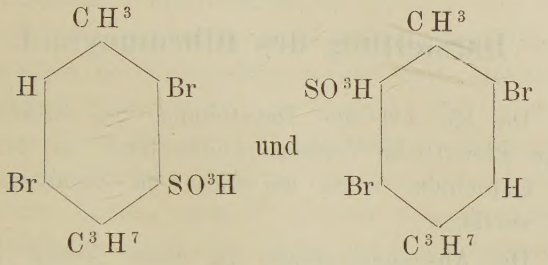
Beim Behandeln von Bibromcymol mit Schwefelsäure erhielten Claus und Meyer Bibromcymolsulfonsäure, welche eine bei bis jetzt an nur wenigen Sulfonsäuren beobachtete Löslichkeit in Aether zeigt, eine Eigenschaft, auf die ich noch später zurückkommen werde.

Durch Oxydation der Sulfonsäure erhielten endlich Claus und Mitteis[4]) Säuren, die vorläufig als Oxypropylbibromsulfobenzoësäure und Bibromsulfoterephtalsäure festgestellt erscheinen dürften. Mithin erfolgt auch die Oxydation der Bibromcymolsulfonsäure in einer bis dahin noch nicht beobachteten Weise.

Alle diese Reaktionen lassen das Bibromcymol als einen höchst bemerkenswerthen und interessanten Körper erscheinen und veranlassten auch Herrn Prof. Dr. Claus sich fortgesetzt damit zu beschäftigen. Auf Veranlassung desselben habe ich die nachstehende Arbeit unter nommen und zielten meine Versuche besonders dahin, das Verhalten der Bibromcymolsulfonsäure zunächst gegen

[1]) Freiburg Inaug. Dissert. 151.
[2]) Annalen 168 pag. 185.
[3]) Freiburg Inaug. Dissert. 139.
[4]) Freiburg Inaug. Dissert. 107.

Brom und Schwefelsäure zu studiren und die Stellung der Sulfongruppe nachzuweisen. In letzterer Beziehung sind, insofern die Sulfongruppe in Orthostellung zur Methylgruppe oder zur Propylgruppe stehen kann, zwei Möglichkeiten gegeben, wie folgende Formeln veranschaulichen mögen:



Darstellung des Bibromcymol.

Da ich bei der Darstellung von Bibromcymol einige wesentliche Verbesserungen fand, so dürfte es sich empfehlen, wenn ich diese im Zusammenhange kurz vorführe.

Das Ausgangsmaterial zu dieser Arbeit ist das p-Cymol $\left[C^6H^4\text{-}\overset{(1)}{C}H^3\text{-}\overset{(4)}{C}^3H^7,\right]$ dargestellt aus Kampfer. Ich bezog dasselbe von C. A. F. Kahlbaum in Berlin. Das Material war jedoch durch niedriger siedende Kohlenwasserstoffe stark verunreinigt, so dass ich es durch fractionirte Destillation reinigen musste. Ich sammelte das zwischen 170—175° C. übergehende Produkt und erhielt so aus 500 gr. käuflichen Cymols auf diese Weise nur 380 gr. reines Cymol. Im weiteren Verlaufe der Arbeit bezog ich das Cymol aus der Fabrik chemischer Produkte von Dr. Carl Richter in Freiburg, welcher dasselbe vollständig rein lieferte.

Die Bromirung führte ich, nach den Angaben von Kirsch und Mitteis in einer Kältemischung aus und zwar bei — 15° C. In einem geräumigen Kolben, welcher mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen war, wurde dieselbe mit je 50 gr. ohne Anwendung von Jod ausgeführt. In die eine Durchbohrung des Korks war ein Tropftrichter, in die andere ein gebogenes Glasrohr eingesetzt, welches dazu bestimmt war, das sich entwickelnde Bromwasserstoffgas abzuleiten.

Es wurde nun die berechnete Menge Brom, nämlich 120 gr. in den Tropftrichter gebracht und langsam unter beständigem Umschütteln in der Kältemischung zutropfen gelassen. Nach einiger Zeit entwickelte sich in constanter Weise ein Strom von reiner Bromwasserstoffsäure, welcher in Kalilauge geleitet reines Kaliumbromid lieferte. —

Nachdem alles Brom zugeflossen war, liess ich den Kolben noch einen Tag in der Kälte stehen. Die Flüssigkeit entwickelte am andern Tag nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung noch eine grosse Menge Bromwasserstoffsäure, was sich dadurch erklärt, dass eine Lösung von 0^0 C. mehr Gas zu absorbiren im Stande ist, als eine solche bei Zimmertemperatur.

Ich füllte nun den Kolben etwa bis zur Hälfte mit Wasser an, wodurch sich sofort am Boden eine tiefschwarze Oelschicht abschied. Nachdem die überstehende Wasserschicht abgegossen war, wurde das ölige Produkt noch einmal mit Wasser und etwas Kalilauge versetzt, ausgewaschen, und sodann mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler 6 Std. lang erhitzt und nach Abdunstung des Alkohols der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Man erhält so nach einigen Tagen ein relativ reines Produkt von hellgelber Farbe. Im Destillationsrückstand findet sich ein theerartiges Produkt, jedoch nur in geringer Menge, vor. Die Reaction ist also ziemlich glatt, ohne wesentliche Nebenprodukte, in folgender Weise verlaufen:

$$C^6H^4\text{-}\overset{(1)}{C}H^3\text{-}C^3\overset{(4)}{H}^7 + 4\,Br = C^6H^2Br^2\text{-}CH^3\text{-}C^3H^7 + 2\,HBr.$$

Durch Ausziehen des theerigen Rückstandes mit absolutem Alkohol in der Wärme und durch Ab-

dunsten des Alkohols erhielt ich in der Kälte eine krystallisirende Verbindung. Die Kryställchen sind von gelber Farbe und schon mit blossem Auge erkennbar, schmelzen jedoch bereits bei Zimmertemperatur, wesshalb Mitteis dieselben für Oeltröpfchen hielt. Leider konnte ich der äusserst geringen Menge halber den vorliegenden Körper nicht näher untersuchen und bestimmen, ob ein isomeres Bibromcymol vorlag. —

Da mein Reaktionsprodukt Brom in den Seitenketten des Cymols enthalten konnte, destillirte ich dasselbe über Kalistückchen. Weil aber die Glaskolben diesen Process nicht aushalten, so versuchte ich es zunächst damit, dass ich das Innere einer Retorte durch Reduktion einer salpetersauren Silberlösung mit Traubenzucker in ammoniakalischer Lösung versilberte und nun die Destillation ausführte. Jedoch durch das Stossen beim Sieden wurde das Silber an den einzelnen Stellen bald entfernt und das Glas wurde nach wie vor vom Aetzkali angegriffen und zerstört. Ich versuchte daher die Destillation aus einer kupfernen Retorte, welche sich in jeder Beziehung vorzüglich bewährte. Die Destillation ging glatt von Statten, ohne dass irgend wie durch Stossen ein Verlust eingetreten wäre. Nach zweimaliger Destillation über Kalistückchen erhält man ein farbloses Produkt, das durch Spuren von Wasser noch etwas trübe ist. Ich entwässerte dasselbe durch Schütteln mit einigen Chlorcalciumstücken, worauf ich aus einem gewöhnlichen Fractionskolben mit Linnemann'schem Aufsatze fractionirte.

Die zwischen 270—274° C. übergehende, schwere, stark lichtbrechende, wasserhelle Flüssigkeit wurde gesammelt: Die Ausbeute war eine gute, indem ich aus 250 gr angewandten Cymol 580 gr Bibromcymol

erhielt, also 76% von der theoretisch berechneten Menge.

Die beste Ausbeute habe ich erhalten, wenn ich die Bromirung mit nur 50 gr Cymol ausführte, bei Anwendung von 100 gr Cymol auf einmal stellte sich die Ausbeute schon schlechter.

Darstellung der Bibromcymolsulfonsäure.

Meyer, von welchem diese Säure zuerst dargestellt, und Mitteis, von dem sie später weiter untersucht worden ist, liessen auf 50 gr des gebromten Kohlenwasserstoffs 100 gr eines Gemisches von gleichen Theilen krystallisirter und rauchender Schwefelsäure einwirken, geben dabei aber keine näheren Concentrationsverhältnisse der Säure an. Ich stellte daher durch Versuche fest, unter welchen Umständen man die möglichst beste Ausbeute erlangt.

1. Versuch.

50 gr Bibromcymol liess ich langsam durch einen Tropftrichter in 150 gr rauchende Nordhäuser Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,90 einfliessen. Die Reaction fand äusserst langsam statt, so dass ich mich genöthigt sah, dieselbe auf dem Wasserbade zu beschleunigen. Nach mehrtägigem Erwärmen und nach nochmaligem Zusatze von rauchender Schwefelsäure schien die Reaktion beendigt. Das Produkt stellt einen dunkel rosaroth gefärbten Krystallbrei dar.

Die krystallisirte Verbindung wurde durch Absaugen auf einem Platinconus mittelst der Luftpumpe von dem grössten Theil der anhaftenden Schwefelsäure befreit. Die dunkelbraun gefärbten Krystalle versuchte ich durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Zuhülfe-

nahme von Thierkohle zu reinigen, jedoch ohne Erfolg. Ich stellte daher das Barytsalz mittelst kohlensaurem Baryums dar. Die abfiltrirte Baryumlösung erscheint wasserhell. Das Baryum wurde mit Schwefelsäure ausgefällt, worauf eine reine weisse Säure aus der Lösung krystallisirt. Dieselbe zeigt nach dem Entwässern den Schmelzpunkt 140 – 142° C. Die wie oben erwähnt durch Absaugen von den Krystallen getrennte Mutterlauge wurde mit Barythydratlösung in der Wärme neutralisirt, dann wurde Kohlensäure eingeleitet und die noch heisse Lösung durch ein Faltenfilter abfiltrirt. Der Rückstand wurde jetzt noch 5 bis 6 mal mit Wasser ausgekocht, da der Niederschlag von schwefelsaurem und kohlensaurem Baryum das Baryumsalz der Sulfonsäure theilweise mit niedergerissen hatte. Die klare Lösung wurde nun concentrirt und hierauf, wie oben, mit Schwefelsäure das sulfonsaure Baryum zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht. Es krystallisirte die Bibromcymolsulfonsäure in schönen tafelförmigen Krystallen heraus. Dieselbe zeigte bei 100° C. getrocknet den richtigen Schmelzpunkt von 142° C.

2. Versuch.

Zu diesem Versuch verwandte ich 100 gr. eines Gemisches, bestehend aus 80 Theilen concentrirter englischer Schwefelsäure und 20 Theilen Schwefelsäureanhydrid. Ich liess in dasselbe 50 gr Bibromcymol langsam unter Umschütteln einfliessen. Die Reaktion fand unter Erwärmung und Entwicklung von schwefliger Säure statt und war ohne Zuführung von Wärme nach einigen Stunden beendigt. Die auf diese Weise, analog der im vorherbeschriebenen Versuche erhaltenen, rein dargestellte Säure zeigt denselben Schmelzpunkt von 142° C. Während im ersten Versuche nur eine lang-

same und nicht vollständige Einwirkung stattfand, war diese im zweiten so heftig, dass eine starke Verkohlung eintrat.

3. Versuch.

Zu einem weiteren Versuche verwandte ich reine geschmolzene krystallisirte Schwefelsäure, ohne dieselbe mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure zu mischen. Zu 100 gr dieser geschmolzenen krystallisirten Säure liess ich langsam unter Umschütteln 50 gr Bibromcymol zutropfen. Die Reaction begann sofort, wobei sich die Masse stark erwärmte. Ich kühlte desshalb mit Eis ab und schüttelte so lange, bis keine Erwärmung mehr eintrat. Die Reaktion nahm etwa einen Tag in Anspruch. Da eine herausgenommene Probe auf Wasser gebracht noch eine irisirende Haut zeigte, so erwärmte ich noch 3 Stunden auf dem Wasserbade.

Das Reaktionsgemisch hatte dasselbe Aussehen wie im letzten Versuche.

Zur Reindarstellung der Säure wurde ebenso verfahren, wie in den beiden ersten Versuchen, und dabei zeigte sich wieder, dass es, um eine reine, weisse Säure zu erhalten, durchaus nöthig ist, erst das Baryumsalz darzustellen und diese dann wieder mit Schwefelsäure zu zerlegen.

Dieser Versuch ergab die besten Resultate. Aus 50 gr angewandtem Bibromcymol erhielt ich 28 gr Bibromcymolsulfonsäure. Aus Wasser erhielt ich die Säure in farblosen Tafeln, die oft kreuzweise durcheinander gewachsen sind, aus gewöhnlichem Aether in schön ausgebildeten messbaren Krystallen. In wasser-

freiem, reinem Aether ist die Sulfonsäure jedoch wenig löslich.[1])

Von noch nicht bekannten Salzen dieser Säure stellte ich dar:

Kaliumsalz.

Diese Verbindung wurde durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten. Sie krystallisirt in weissen filzartigen Nadeln aus Wasser und Alkohol.

Krystallwasserbestimmung im Kaliumsalz.

0,3520 gr des lufttrockenen Salzes wurden längere Zeit bei einer Temperatur von 140° C. getrocknet, wobei sich ein Gewichtsverlust von 0,034 gr ergab, entsprechend 9,60 % Krystallwasser. Für die Formel: $[C^{10} H^{11} Br^2 SO^3 K + 2 H^2 O]$ berechnen sich 9,81 % Krystallwasser.

Cadmiumsalz.

Dasselbe wurde erhalten durch Kochen einer concentrirten Säurelösung mit Cadmiumbromid. Es krystallisirt in hellgelb gefärbten glänzenden Nadeln, ist löslich in Wasser und Alkohol unlöslich in Aether. Bei 140° C. getrocknet verloren 0,2340 gr nur 2 mgr an Gewicht. Es scheint demnach diese Verbindung kein Krystallwasser zu enthalten.

Zinksalz.

Dieses durch Zusammenbringen von concentrirter Bibromcymolsulfonsäurelösung und kohlensaurem Zink

[1]) Herr Prof. Willgerodt*) machte neuerlich die Beobachtung, dass noch einige andere Sulfonsäuren in Aether löslich sind. Nach seinen Untersuchungen ist bei der Pikrylsulfonsäure der Krystallwassergehalt der nicht getrockneten Sulfonsäure die Veranlassung, dass dieselbe sich auch in wasserfreiem Aether löst, wie andererseits die getrocknete Säure sich in gewöhnlichem Aether auflöst. Die trockene Säure ist aber in reinem wasserfreiem Aether fast unlöslich.

*) Journ. f. pr. Chem. Bd. 1885.

darstellbare Salz bildet ein weisses Krystallpulver, und sind die Krystalle nur unter dem Mikroskop als solche erkennbar.

Cobaltsalz.

Das Cobaltsalz wurde erhalten durch Vermischen der concentrirten Säurelösung mit Cobaltchlorid. Beim Erkalten scheiden sich nadelförmige Krystalle aus von schwach rother Farbe. Durch Trocknen bei 100° C. werden dieselben farblos.

Einwirkung von Brom auf Bibromcymolsulfonsäure.

In den im Folgenden beschriebenen Versuchen untersuchte ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus die Einwirkung von Brom auf Bibromcymolsulfonsäure. Kelbe, [1]) welcher in dieser Hinsicht Versuche mit anderen Sulfonsäuren ausführte, und in der Kälte und mit wässriger Lösung arbeitete, fand, dass sowohl die Sulfongruppe, als auch ein Wasserstoffatom im Benzolkern durch Brom ersetzt werden konnte, und beobachtete er, dass beide Reaktionen nebeneinander stattfanden. In analoger Weise liess ich zunächst nun unter den von Kelbe angegebenen Bedingungen Brom auf meine Sulfonsäure wirken, wobei jedoch keine Einwirkung zu beobachten war, und führte ich daher meine Versuche mit trockener Substanz und bei höherer Temperatur aus. In welcher Weise die Einwirkung unter diesen Umständen vor sich geht, werde ich im Nachstehenden zeigen.

1. Versuch.

In einer Glasröhre wurden 5 gr krystallisirte Bibromcymolsulfonsäure, 2,5 gr Brom und etwas Jod eingeschlossen und die Röhre im Dampfbade 5 Stunden lang auf 100° C. erhitzt: Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck.

[1]) Berl. Berichte 1883, pag. 617.

Die Masse in der Röhre hatte dasselbe Aussehen behalten, wie vor dem Erhitzen. Die Röhre wurde daher wieder zugeschmolzen und in einem Babo'schen Ofen auf eine Temperatur von 130—140° C. 5 Stunden lang erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich in grösserer Menge Bromwasserstoffsäure, welche einen bedeutenden Druck veranlasst hatte. Auch waren in der Röhre Bromdämpfe vorhanden, die jedoch erst nach Oeffnung der Röhre sich zeigten, während vor dem Oeffnen keine Spur derselben sichtbar war. Den stark rauchenden röthlichen Röhreninhalt, welcher schön concentrisch krystallisirte Gruppen bildete, brachte ich heraus. Einen Theil der gelb gewordenen Masse brachte ich mit Aether und mit Wasser zusammen und schüttelte. In der wässrigen Lösung fand ich Schwefelsäure und eine organische Säure. Die rothgelb gefärbte, ätherische Lösung wurde mittelst eines Hebers abgehoben und der Aether abgedunstet. Die entweichenden Aetherdämpfe hatten einen eigenthümlichen, scharfen Geruch und wirken sehr reizend auf die Augen. Nach dem Abdunsten des Aethers fand ich an den Wänden des Exsiccators das mit den Aetherdämpfen flüchtige Produkt in kleinen weissen Nadeln sublimirt. Einen anderen Theil des Röhreninhalts brachte ich mit Wasser zusammen. Es schieden sich sofort Nadeln in compakter Form aus. Die Ausbeute an diesen Nadeln war eine äusserst geringe.

2. Versuch.

Bei dem ersten Versuche war ein Molekül Brom auf ein Molekül Säure zur Umsetzung gebracht worden, bei diesem Versuche gelangten zwei Moleküle Brom auf ein Molekül Säure zur Einwirkung. Die Temperatur wurde 1 Tag lang bei 150° C. erhalten. Es zeigte

sich beim Ablassen des Gases ein bedeutender Druck und es entwich Bromwasserstoffsäure. Die Röhre wurde nochmals zugeschmolzen und 5 Stunden auf 150° C. erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich von Neuem Druck: Der Röhreninhalt mit Wasser aufgenommen und filtrirt lieferte das oben beschriebene Produkt und im Filtrate Schwefelsäure.

3. Versuch.

Dieser Versuch wurde ebenso wie der letzte ausgeführt, nur dass ich jetzt 3 Moleküle Brom auf 1 Molekül Säure einwirken liess. Nach zweitägigem Erhitzen auf 150° C. erschien die Röhre im Inneren noch von Bromdämpfen roth gefärbt.

Das Resultat war dasselbe, wie in den oben beschriebenen Versuchen, hinsichtlich der Menge des in Wasser unlöslichen Körpers war die Ausbeute etwas besser geworden.

4. Versuch.

In einer gut getrockneten Röhre wurde, wie in den früheren Versuchen, Brom im Ueberschuss mit bei 120—130° C. getrockneter Sulfonsäure eingeschlossen und auf 160—200° C. 10 Stunden lang erhitzt. Es entwich beim Oeffnen der Röhre, ebenso wie bei den früheren Versuchen, in beträchtlicher Menge Bromwasserstoffsäure. Der dunkel gefärbte Röhreninhalt wurde mit Wasser übergossen und filtrirt. Der Prozess schien mit getrockneter Substanz und bei höherer Temperatur einen etwas anderen Verlauf genommen zu haben. Der in Wasser unlösliche Körper wurde in grösserer Menge erhalten, ausserdem zeigte sich der Geruch von Schwefelwasserstoffgas und schwefliger Säure. Ein mit Bleiacetat getränktes Papier wurde

braun gefärbt. Die Schwefelwasserstoffbildung findet ihre Erklärung darin, dass bei der hohen Temperatur eine theilweise Verkohlung der Substanz eintritt, so dass eine reducirende Wirkung auf die Schwefelsäure stattfinden muss. Im Wesentlichen aber ist das Endresultat dasselbe, wie das bei den früheren Versuchen erhaltene.

Untersuchung der in den beschriebenen Versuchen erhaltenen Produkte.

Der beim Zusammenbringen des Röhreninhaltes mit Wasser entstandene Niederschlag wurde zunächst der Untersuchung unterworfen, nachdem im Filtrat dieses Niederschlags Bromwasserstoffsäure, Brom, Schwefelsäure und eine organische Säure nachgewiesen waren. Der abfiltrirte Niederschlag wurde daher auf Thontellern getrocknet, wobei sich verfilzte Nadeln zeigten. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig löslich, lassen sich, obwohl schwierig, mit Wasserdämpfen destilliren und sind sublimirbar. Die Sublimation wurde in der Art ausgeführt, dass der aufgesetzte Trichter mehrmals gewechselt und so verschiedene Fractionen erhalten wurden. Die federweissen Nadeln zeigen jedoch keinen constanten Schmelzpunkt. Ich versuchte daher durch fractionirte Sublimation ein reines Produkt darzustellen, was mir jedoch nicht gelang. Prof. Claus fand nun, dass der Körper in Kalilauge theilweise löslich ist, und in der That gelang es auf diese Weise eine Trennung der beiden Körper zu bewirken und einheitliche Produkte zu erhalten. Ausser mit Kalilauge kann eine Trennung der beiden Körper auch durch Barythydrat und ebenso mit den Alkalikarbonaten erzielt werden.

Durch mehrfache Versuche erkannte ich, dass das beste Verfahren zur Trennung der beiden Körper folgendes sei: Man fügt zu der mit heissem Wasser versetzten Substanz Barythydrat in concentrirter Lösung hinzu, kocht und leitet dann Kohlensäure ein. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, worauf sich ein voluminöser weisser flockiger Niederschlag ausscheidet. Dieser Niederschlag besteht aus feinen mikroskopischen Nädelchen, ist mit Wasserdämpfen destillirbar und sublimirt in federweissen langen Nadeln mit grosser Leichtigkeit. Nach dem Trocknen des Niederschlags auf Thonplatten nimmt der vorher voluminöse Niederschlag nur einen Bruchtheil seines früheren Volumen ein. Das erhaltene Produkt bildet weisse papierähnliche Blätter. Die Sublimationen zeigten jetzt übereinstimmende Schmelzpunkte, nämlich 196° C. (uncorr.).

Tribromcymophenol.

Die erhaltenen seideglänzenden weissen Nadeln sind ausser in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig, den Alkalien und alkalischen Erden auch noch in siedendem Wasser, wenn auch schwer, löslich.

Die Verbindung ist in ihrem Verhalten zu den Oxyden der Alkalien stärker als Kohlensäure, von Mineralsäuren wird sie dagegen aus ihren Salzen leicht ausgeschieden.

Die Elementaranalysen lieferten folgende Resultate:

Im Sauerstoffstrom mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Silberspirale verbrannt gaben:

I. 0,14 gr Substanz: 0,1575 gr CO^2 = 0,043 gr C
= 30,71 % C.
und: 0,0545 gr H^2O = 0,006 gr H
= 4,28 % H.

II. 0,31 gr Substanz: 0,344 gr CO^2 = 0,094 gr C
= 30,30 % C.

III. 0,215 gr Substanz: 0,27 gr CO_2 = 0,0673 gr C
= 31,30 % C.
und 0,086 gr H^2O = 0,0077 gr H
= 3,60 % H.

Eine Brombestimmung mit Salpetersäure nach der Carius'schen Methode ausgeführt, lieferte folgende Resultate:

0,220 gr Substanz gaben 0,218 gr Ag = 0,1762 gr Br
= 61,91 % Br.

Diese Zahlen führen zu der Formel eines Tribromcymophenols $C^{10}H^{10}Br^3OH$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	31,01	30,30 %	31,30 %
H	2,84	4,28 %	3,60 %
Br	62,01	61,91 %	61,91 %
O	4,14	—	—
	100,00		

Salze des Tribromcymophenols.

Kalium und Natriumsalz.

Diese Salze entstehen durch Kochen des Phenols mit Kali und Natron und sind beide in Wasser und Alkohol leicht löslich. Dieselben bilden krystallisirt kleine mikroskopische Nadeln von weisser Farbe. Eine Krystallwasserbestimmung zeigte die Abwesenheit des Krystallwassers in dieser Verbindung. Der Gewichtsverlust bei längerem Trocknen betrug nur einige mgr.

Natriumbestimmung.

0,252 gr des Natriumsalzes wurden abgeglüht, der Rückstand mit H^2SO^4 zur Trockne verdampft und als Na^2SO^4 gewogen:

Gefunden: 0,042 Na^2SO^4 = 0,0134 Na = 5,30% Na.

Die Formel $C^{10}H^{10}Br^3ONa$ verlangt 5,62% Na.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde erhalten durch Kochen einer wässrigen Lösung des Phenol's mit Barythydrat. Das überschüssige Barythydrat wurde mit Kohlensäure ausgefällt und das Baryumsalz durch Eindampfen der Lösung abgeschieden. Es bildet so weisse, harte Krystallblättchen. Das Baryumsalz ist in Wasser und Alkohol löslich, dagegen in Aether unlöslich. Durch Mineralsäuren kann das Tribromcymophenol abgeschieden werden.

Eine Wasserbestimmung ergab die Abwesenheit von Krystallwasser. 0,35 gr bei 120—130° C. getrocknet verloren nur 4 mgr. an Gewicht.

Die Baryumbestimmung durch Verbrennen des Baryumsalzes erhalten, lieferte folgende Resultate:

I. 0,218 bei 140° C. getrockneten Salzes gaben nach wiederholtem Glühen und Befeuchten mit Salpetersäure und Schwefelsäure 0,0556 gr Ba SO^4, entsprechend 0,0328 gr Ba = 15,05% Ba.

II. 0,231 gr bei 140° C. getrockneten Salzes gaben 0,057 gr Ba SO^4 = 0,034 Ba = 14,68% Ba.

Die Formel $(C^{10} H^{10} Br^3 O)_2 Ba$- verlangt 15,07% Ba. —

Calciumsalz.

Durch Kochen des Phenols mit kohlensaurem Kalk dargestellt, bildet dieses Salz eine weisse undeutlich krystallisirte compacte Krystallmasse, die in Wasser und Alkohol löslich, dagegen in Aether unlöslich ist.

Bleisalz.

Diese Verbindung bildet sich beim Versetzen einer heissen Lösung des Phenols mit Bleicarbonat. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt in undeutlichen Blättchen. Krystallwasser ist

in diesem Salze ebensowenig enthalten als in den vorbeschriebenen Salzen dieser Verbindung.

Silbersalz.

Dieses Salz wurde durch Umsetzung des Kaliumsalzes des Tribromcymophenols mit salpetersaurem Silber erhalten. Beim Zusammenbringen der beiden Lösungen fällt es als flockiger, in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslicher Niederschlag aus. In heissem Wasser ist das Salz dagegen verhältnissmässig leicht löslich. Am Licht nehmen die schimmernden Blättchen bald eine dunkle Färbung an. Krystallwasser ist in dieser Verbindung ebenfalls nicht vorhanden.

Die übrigen Salze des Tribromcymophenols sind durch Umsetzung der neutralen Alkalisalze analog dem Silbersalz zu erhalten.

Tribromcymol.

Bei der im Vorstehenden beschriebenen Einwirkung von Brom auf Bibromcymolsulfonsäure erhielt ich als Rückstand beim Kochen mit Barythydrat einen darin unlöslichen Körper. Ich unterwarf diesen Rückstand einer weiteren Behandlung und digerirte denselben zur Entfernung des etwa anhängenden Baryumcarbonats mit Chloroform. Er krystallisirte aus dieser Lösung als hellgelb gefärbter krystallinischer Kuchen, welcher unter kochender Kalilauge schmilzt. Der so dargestellte Körper, welcher auch mit Wasserdämpfen destillirbar ist, wurde auf dem Sandbade zu sublimiren versucht: Nach einiger Zeit schmilzt derselbe und es bilden sich Dämpfe, welche sich in dem aufgesetzten und gekühlten Uhrglas zu Tropfen condensiren.

Das geschmolzene Tribromcymol bleibt noch einige Zeit flüssig, selbst wenn die Temperatur bedeutend

unter den Erstarrungspunkt abgekühlt wird. Das erstarrte Produkt bildet eine schneeweise krystallinische Masse, die constant bei 144—145° C. (uncorr.) schmilzt, ist löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Von einer Bestimmung des Siedepunktes musste ich Abstand nehmen, weil bei der Einwirkung von Brom auf Bibromcymolsulfonsäure das Tribromcymol in nur geringer Menge als Nebenprodukt gebildet wird. —

Eine Elementaranalyse bei Anwendung von Bleichromat und vorgelegter Silberspirale im Sauerstoffstrom lieferte folgende Resultate:

0,221 gr Substanz = 0,2550 CO^2 = 0,0705 C
= 31,93% C
0,0655 H^2O = 0,0073 H
= 3,30% H.

Eine Brombestimmung, nach der Methode von Carius durch Behandeln mit Salpetersäure bei 300° C. ausgeführt, lieferte folgende Resultate:

0,365 gr Substanz = 0,2980 gr Ag = 0,2330 gr
Br = 63,83%

Die Zahlen stimmen auf die Formel $C^{10}H^{11}Br^3$:

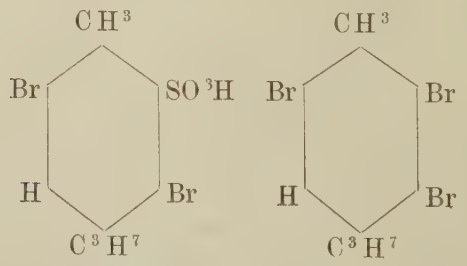
	Berechnet:	Gefunden:
C =	32,30%	31,93%
H =	3,00%	3,30%
Br =	64,70%	63,83%
	100,00	

Ueber die Stellung der Brom-Atome in vorliegender Verbindung ist Folgendes zu bemerken:

Die Methylgruppe weist, als kleinerer Rest, in Bezug auf Orientirung bevorzugt, im Allgemeinen den an den Benzolkern antretenden Atomgruppen die Para- oder Orthostellung an. Die Propylgruppe befindet sich nun in diesem Cymol in der Parastellung zu

der Methylgruppe, folglich ist — da die Methylgrupde orientirt — für ein einzuführendes Bromatom nur die Orthostellung möglich, welche also vom Brom in Monobromcymol eingenommen wird. Da im Bibromcymol die beiden Bromatome zu einander in Parastellung stehen, wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, so ist hierdurch bewiesen dass das, zuerst eingetretene Bromatom auf das zweite in diesem Sinne orientirend gewirkt hat. Nach Eintritt der beiden Bromatome ist weiterhin wohl zu vermuthen, dass die Methylgruppe in Bezug auf die Placirung eines nunmehr aufzunehmenden Br oder SO^3H das gleiche Vorrecht habe, wie im Anfang, also wiederum die Orthostellung anweise, zumal sie der Propylgruppe gegenüber in der Lage ist, wie anfangs, indem jetzt beide Gruppen einem Bromatome benachbart, also wieder in der gleichen Sphäre sind.

Da nun nach den obigen Ausführungen die Sulfongruppe in der p-Bibromcymolmonosulfonsäure sich benachbart der Methylgruppe befindet und bei der Einwirkung von Brom auf Bibromcymolsulfonsäure die Sulfongruppe durch Brom ersetzt wird, so ist damit auch die Stellung dieses letzteren Bromatoms als benachbart der Methylgruppe bewiesen.



Bibromoxycymolsulfonsäure.

Der bei der Einwirkung von Brom auf die Bibromcymolsulfonsäure erhaltene in Wasser lösliche Theil des Reactionsproduktes wurde mit Wasser verschiedene Male eingedampft bis alles Brom und die Bromwasserstoffsäure vertrieben waren. Das scharf getrocknete Produkt wurde wiederum in Wasser gelöst und diese Lösung mit kohlensaurem Baryum bis zur neutralen Reaction digerirt. Die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Salzlösung wurde eingedampft. Zur Reinigung wurde das erhaltene Baryumsalz, welches schon in der Kälte in Wasser leicht löslich ist und sich hierdurch schon wesentlich von dem Baryumsalz der Bibromcymolsulfonsäure unterscheidet, mehrmals unkrystallisirt.

Das Baryumsalz wurde sodann mit Schwefelsäure zerlegt, und so die freie Säure erhalten. Aus Wasser krystallisirt dieselbe in perlmutterartig glänzenden Plättchen mit Krystallwasser vom Schmelzpunkt 130° C. Bei 110° C. getrocknet verliert die Säure ihr Krystallwasser und bildet ein weisses Pulver, welches den constanten Schmelzpunkt 197° C. (uncor.) zeigt. Ausser in Wasser ist die Säure löslich in Alkohol und Aether.

Eine Elementaranalyse, im Sauerstoffstrom mit Bleioxyd und vorgelegter Silberspirale ausgeführt, lieferte folgende Resultate:

I., 0,2320 gr entwässerter Substanz ergab:
0,2620 gr CO^2 = 0,07145 C = 30,80 % C
und 0,0731 gr H^2O = 0,00812 H
= 3,50% H.

II. 0,2150 gr Substanz (bei 120° C getrocknet) ergaben: 0,239 gr CO^2 = 0,06516 C
= 30,31% C;
und 0,0660 gr H^2O = 0,00733 H
= 3,41% H.

Eine Brom- und Schwefel-Bestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die getrocknete Substanz mit Natronkalk innig gemischt in einer Röhre zum Glühen erhitzt wurde. Die rothglühende Röhre wurde direkt in ein Becherglas mit kaltem Wasser gesenkt, so dass dieselbe vollständig zersplitterte. Dann wurde mit Salpetersäure angesäuert und filtrirt. Im Filtrat wurde nun mit salpetersaurem Silber zuerst das Brom bestimmt, hierauf mit Salzsäure das überschüssige Silber entfernt und die Schwefelsäure als schwefelsaures Baryum mit Chlorbaryum bestimmt.

0,257 gr Substanz ergaben:
0,170 gr Ag = 0,1064 gr Br
= 41,40% Br;
und 0,153 gr Ba SO^4 = 0,021 gr S
= 8,13% S.

Für die Formel C^{10} H^{10} Br^2 (OH) SO^3H ergiebt sich hiernach:

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	30,93	30,80%	30,31%
H	3,09	3,50%	3,30%
S	8,24	8,13%	
Br	41,23	41,40%	
O	16,51		
	100,00		

Salze der Bibromoxycymolsulfonsäure.

Die Bibromoxycymolsulfonsäure ist eine sehr starke Säure, die Salpetersäure aus ihren Salzen austreibt. Ihre Salze sind im Wasser und Alkohol löslich. — Da in dieser Säure ausser der Sulfongruppe eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, so hat man es mit einer zweiatomig einbasischen Säure zu thun, mag nun die Hydroxylgruppe im Benzolkern oder in der Seitenkette, dem Propylrest stehen. Die Salze sind mithin entweder neutrale oder basische Salze.

Basisches Natriumsalz.

Dieser Körper bildet sich durch Vermischen einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mit solcher von kohlensaurem Natrium. Aus Alkohol krystallisirt er in glänzend weissen Nädelchen.

Krystallwasserbestimmung.

0,160 gr luftrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 140° C. 0,006 gr H^2O = 3,80% H^2O.

Für die Formel:

$(C^{10} H^{10} Br^2 ONa - S O^3 Na + H^2O)$

berechnen sich 4% H^2O.

Natriumbestimmung.

0,215 gr getrocknete Substanz gaben:

0,071 gr $Na^2 SO^4$ = 0,0224 gr = 10,40% Na.

Die Formel $C^{10} H^{10} Br^2 - ONa - SO^3 Na$ verlangt 10,65% Na.

Basisches Kaliumsalz.

Dieses Salz wurde ganz analog dem Natriumsalz dargestellt und ist auch äusserlich nicht von demselben zu unterscheiden.

Krystallwasserbestimmung.

0,2305 gr lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 140° C. 0,008 gr H^2O = 3,50% H^2O.

Für die Formel: $\left\{C^{10}\ H^{10}\ Br^2 < \begin{matrix} O\ K \\ SO^3\ K \end{matrix} + H^2O\right\}$

berechnen sich 3,73 % H^2O.

Baryumsalz.

Dieses durch Kochen einer concentrirten Lösung der Säure mit Barythydrat und nachherigem Einleiten von Kohlensäure erhaltene Salz hat eine weisse Farbe und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es krystallisirt in undeutlichen Krystallen (sandartig).

Krystallwasserbestimmung.

0,2585 gr. des Baryumsalzes lieferten bei 140° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet:

0,0220 gr H^2O = 9,72% H^2O, entsprechend 3 Molekülen H^2O.

$$\left\{C^{10}\ H^{10}\ Br^2\ \begin{matrix} O \\ SO^3 \end{matrix} > Ba + 3\ H^2O\right\}$$

Eine Baryumbestimmung, durch Veraschen der Substanz und Abglühen des Rückstandes mit Salpetersäure und Schwefelsäure ausgeführt, lieferte folgendes Resultat:

0,2455 gr bei 140° C getrocknete Substanz ergaben 0,1105 gr Ba SO^4 = 26,34 % Ba.

Berechnet: 26,19% Baryum.

Kalksalz.

Dieses Salz bildet sich beim Kochen der Säurelösung mit kohlensaurem Kalk. Es krystallisirt in kleinen undeutlichen Krystallblättchen, die in Wasser leichter löslich sind, als das entsprechende Salz der Bibromcymolsulfonsäure, eine Eigenschaft, welche auch das Baryumsalz besitzt. Man kann daher diese beiden Säuren leicht trennen durch die Barytsalze oder Kalksalze. Schon in wenig kaltem Wasser ist das bibromoxycymolsulfonsaure Calcium löslich, während das bibromcymolsulfonsaure Calcium darin ziemlich schwer löslich ist.

Neutrales Silbersalz.

Das Silbersalz wurde erhalten durch Kochen einer concentrirten Säurelösung mit salpeters. Silber. Es ist in kaltem Wasser bedeutend weniger löslich als in heissem. Eine Silberbestimmung durch Ausfällen des Silbers mit Salzsäure lieferte folgendes Resultat:

0,3075 gr des getrockneten Silbersalzes lieferte 0,0630 gr Ag = 20,40% Ag.

Die Formel: C^{10} H^{10} Br^2 (OH) SO^3 Ag verlangt: 19,96% Ag.

Neutrales Kupfersalz.

Dieses Salz wurde dargestellt durch Kochen der Säure mit Kupferchlorid. Es krystallisirt in schwach blau gefärbten Blättchen und ist in Alkohol und Wasser löslich. Nach dem Verluste des Krystallwassers werden die Krystalle opalartig weiss.

Kupferbestimmung im Kupfersalz.

0,3320 gr bei 140° C getrocknetes Kupfersalz

wurden abgeglüht und das Kupfer als $Cu^2 S$ bestimmt.

0,3320 gr = 0,0335 gr $Cu^2 S$ = 0,02606 gr Cu
= 7,85% Cu.

Der Formel: $(C^{10} H^{10} Br^2 (OH) SO^3) Cu$
entsprechen 7,57% Cu.

Neutrales Bleisalz.

Diese Verbindung wurde dargestellt durch Versetzen einer Säurelösung mit salpetersaurem Blei. Man dampft ein, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut bildet. Lässt man jetzt langsam erkalten, so krystallisirt das Bleisalz in langen sehr schönen glänzenden Nadeln strahlig aus. In kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich, in heissem dagegen löst es sich mit grosser Leichtigkeit.

Eisensalz.

Es entsteht dieses Salz beim Kochen der Säure mit schwefelsaurem Eisen. Es krystallisirt in schönen grossen Krystallen, von honiggelber Farbe und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Kobaltsalz.

Das Kobaltsalz wurde erhalten durch Versetzen der Säurelösung mit Kobaltchlorid. Schwach rosenroth gefärbte Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Nickelsalz.

Dasselbe wurde ebenso wie das Kobaltsalz durch das entsprechende Nikelsalz erhalten. Es krystallisirt in weissen Blättchen, die in Wasser nicht leicht löslich sind.

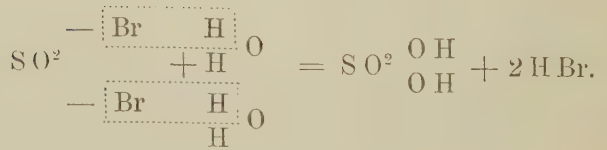
Einwirkung von Brom auf Bibromoxycymolsulfonsäure.

Dieser Versuch wurde genau so, wie die vorherbeschriebenen Bromirungsversuche, ausgeführt. 3 gr Säure wurden mit Brom im Ueberschuss in einer Röhre eingeschlossen und diese im Schiessofen 10 Stunden auf 150° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich nur wenig Bromwasserstoffsäure. Der rothgelb gefärbte Röhreninhalt wurde mit Wasser herausgespült, das Brom verdampft und der entstandene Niederschlag abfiltrirt, in Kalilauge gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt und nach dem Trocknen sublimirt. Die sublimirten Nadeln zeigten den Schmelzpunkt von 196° C. (uncorr.) und zeigten sich auch in ihren sonstigen Eigenschaften identisch mit dem bei den früheren Versuchen erhaltenen Tribromoxycymol. Aus Alkohol kann man dasselbe auch umkrystallisiren, es löst sich darin leicht beim Erhitzen und krystallisirt beim Erkalten in kleinen Nadeln heraus, vorausgesetzt, dass die Lösung concentrirt genug war. In der Lösung, welche wie im vorherbeschriebenen Versuche bei Einwirkung von Brom auf Bibromcymolsulfonsäure behandelt wurde, fand ich Schwefelsäure, sowie noch unveränderte Säure vor.

Führen wir uns die in vorstehenden Versuchen beschriebenen Prozesse noch einmal im Zusammenhange vor Augen, so sehen wir, dass bei der Bromirung der Bibromcymolsulfonsäure sich Bromwasserstoffsäure entwickelt, beim Bromiren der Hydroxylirten Sulfonsäure hingegen diese Bromwasserstoffentwicklung nur in geringerem Maase stattfindet. Die durch Bromiren der

Bibromcymolsulfonsäure erhaltenen röthlichen krystallisirten Massen verschwinden sofort beim Hinzubringen von Wasser und bilden feinkörnige, gelbliche, in Wasser unlösliche Niederschläge, die aus Tribromcymol und Tribromoxycymol bestehen, während hierbei im Filtrate Schwefelsäure und Bibromoxycymolsulfonsäure, sowie noch unveränderte Sulfonsäure vorhanden sind. Bei der Bromirung der hydroxylirten Sulfonsäure besteht dieser Niederschlag wesentlich aus Tribromoxycymol, in der wässrigen Lösung sind Schwefelsäure und unveränderte Säure enthalten.

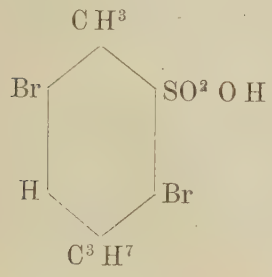
Man kann sich diese Hydroxylirung und Bromirung leicht erklären, wenn man annimmt, dass bei der Bromirung das Halogen einerseits bromirend auf die Sulfongruppe gewirkt hat, indem es mit der Sulfongruppe unter Abspaltung derselben Bromschwefelsäure bildet, und Brom in den Kern eintritt, andererseits unter Bildung von Bromwasserstoffsäure die Hydroxylirung im Kern stattfindet. Es erklärt sich hierdurch ebenso die Bildung des Tribromoxycymol, wie die des Tribromcymol und der Bibromoxycymolsulfonsäure, denn während bei der Bildung des Tribromoxycymols die Reaktion auf **dasselbe** Molekül stattfindet, so erstreckt sich bei den zuletzt genannten Körpern die Reaktion auf zwei Moleküle. Die bei dem Prozess primär entstehende Bromschwefelsäure zerfällt natürlich mit Wasser in Schwefelsäure und Bromwasserstoff:



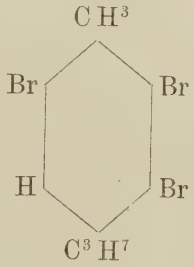
Ein Versuch erstere zu isoliren, lieferte ein negatives Resultat.

Den Verlauf der hier abgehandelten Prozesse mögen beistehende Strukturformeln verdeutlichen:

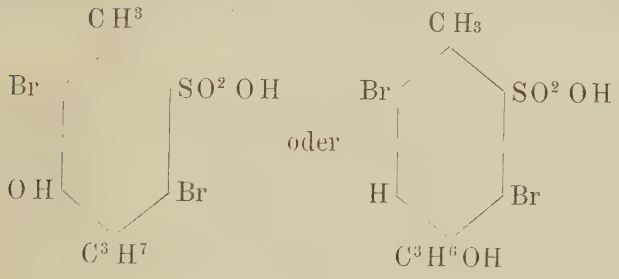
Bibromcymolsulfonsäure:

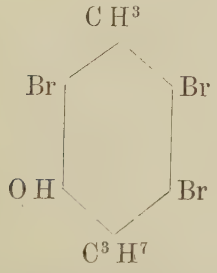


Tribromcymol:



Bibromoxycymolsulfonsäure:





Tribromoxycymol.

Versuch die Bromatome in Tribromoxycymol durch Wasserstoff zu eliminiren.

2 gr Tribromoxycymol wurden in gewöhnlichem Aether gelöst und nach und nach 150 gr 4% Natriumamalgam eingetragen. Von Zeit zu Zeit wurde mit Salzsäure angesäuert.

Das entstandene Produkt besitzt einen muskatnussartigen Geruch, es ist nicht krystallisirbar. Das Baryumsalz bildet ein in Wasser leicht lösliches weisses krystallisirendes Salz. Die Ausbeute war eine sehr geringe, so dass eine weitere Untersuchung nicht vorgenommen werden konnte.

Darstellung der Bibromcymoldisulfonsäure.

1. Versuch.

Schon Mitteis hatte versucht, Bibromcymoldisulfonsäure aus der Monosulfonsäure mit rauchender Nordhäuser Schwefelsäure darzustellen, doch hatten diese Versuche nur negative Resultate geliefert. Ich verwandte zur Sulfonirung des Bibromcymol zufällig eine Säure, welche circa 50% Anhydrid enthielt. Die Reaction verlief äusserst stürmisch unter Entweichen eines Stromes schwefliger Säure. Die stark verkohlte Masse wurde mit Wasser versetzt und mit Thierkohle zu reinigen versucht, jedoch ohne Erfolg.

Ich versetzte daher die theerige Masse mit kohlensaurem Baryum*), bis die Flüssigkeit neutral reagirte, worauf ich heiss filtrirte. Der kohlensaure Baryt hatte

*) Ein allzuheftiges Aufschäumen und Uebersteigen kann durch Zusatz von etwas Aether vermieden werden.

allen Farbstoff mit niedergerissen, so dass das Filtrat vollständig farblos war. Beim Eindampfen schieden sich weisse Nädelchen aus, dieselben sind in Wasser und Alkohol löslich, doch nicht in Aether, und hinterliessen auf dem Platinblech verbrannt einen Rückstand. Ich suchte nun aus diesem Salz die freie Säure abzuscheiden und zersetzte dasselbe mit Schwefelsäure. Da jedoch auch Natriumsalz, herrührend von nicht reinem Material, zugegen war, und dessen Base durch Schwefelsäure nicht abgeschieden wird, so war es mit Schwierigkeiten verknüpft, eine reine Säure zu erhalten. Es wurde daher zuerst das Kupfersalz dargestellt und aus diesem mit Hülfe von Schwefelwasserstoff die freie Säure rein erhalten.

Dieselbe schmilzt im Krystallwasser bei 146° C. Bei längerem Liegen im Exsiccator tritt Verwitterung ein und es entsteht eine porzellanartige Masse. Bei 160° C. tritt Zersetzung ein.

In vorstehendem Versuche hatte ich 100 gr eines Gemenges, bestehend aus gleichen Theilen englischer Schwefelsäure und Anhydrid, auf 50 gr Bibromcymol wirken lassen. Die Ausbeute war, wie bei der starken Verkohlung nicht anders zu erwarten war, eine sehr geringe.

2. Versuch.

Ein zweiter Versuch mit 100 gr Schwefelsäure und 50 gr Anhydrid ausgeführt, lieferte die Monosulfonsäure sowohl, als auch die Disulfonsäure, und zwar vorwiegend die erstere.

3. Versuch.

Ein dritter Versuch mit Schwefelsäureanhydrid ausgeführt, führte mit explossionsartiger Heftigkeit zur vollständigen Zerstörung des Bibromcymol.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

Im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale verbrannt gaben:

I. 0,1130 gr bei 140° C. getrockneten Natriumsalzes lieferten:

$$0{,}0985 \text{ gr } CO^2 = 0{,}02686 \text{ C.}$$
$$= 23{,}77\,\% \text{ C.}$$

und

$$0{,}0215 \text{ gr } H^2O = 0{,}00239 \text{ gr H.}$$
$$= 2{,}11\,\% \text{ H.}$$

II. 0,1120 gr bei 140° getrockneten Natriumsalzes lieferten:

$$0{,}0965 \text{ gr } CO^2 = 0{,}0263 \text{ gr C.}$$
$$= 23{,}48\,\% \text{ C.}$$

und

$$0{,}0190 \text{ gr } H^2O = 0{,}00211 \text{ gr H}$$
$$= 1{,}88\,\% \text{ H.}$$

Eine Brombestimmung in der Weise ausgeführt, dass die getrocknete Substanz mit einem Gemisch, bestehend aus 6 Thl. kohlensaurem Kalium und 1 Thl. Salpeter, innig gemengt, in einer Röhre auf dem Verbrennungsofen zum Schmelzen erhitzt wurde, ergab annähernd richtige Resultate.

Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber das Brom als Bromsilber gefällt. Der Niederschlag von Bromsilber wurde im Wasserstoffstrom zu Silber reducirt und als solches gewogen.

0,2820 gr Substanz ergaben:

0,1450 gr Ag = 0,0906 gr Br.
= 32,12% Br.

Die Ergebnisse der Analyse stimmen auf die Formel: $C^{10} H^{10} Br^2 \begin{matrix} SO^2 OH \\ SO^2 OH. \end{matrix}$

Berechnet:		Gefunden:	
C =	24,13%	23,48%	23,77%
H =	1,93%	2,11%	1,88%
S =	12,90%	—	—
Br =	32,26%	32,12%	
O =	19,49%	—	—
Na =	9,29%	—	—
	100,00		

Salze der Bibromcymoldisulfonsäure.

Natriumsalz.

Dieses Salz bildet weisse centimeterlange Nadeln, welche besonders aus Alkohol schön krystallisirt zu erhalten sind. In Aether und Chloroform sind dieselben unlöslich.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde durch Kochen der Säure mit Chlorbaryum hergestellt. Dasselbe bildet keilförmige Krystalle.

Kupfersalz.

Das Kupfersalz wurde mittelst schwefelsaurem Kupfer dargestellt. Es bildet schöne grosse wasserhelle Krystalle von rheingrüner Farbe. Beim Trocknen bei 120—130° C. zerfallen die Krystalle und bilden opalartig weisse Blättchen. Durch Liegenlassen an der Luft behalten dieselben ihre weisse Farbe bei.

Krystallwasserbestimmung im Kupfersalz.

0,3520 gr des Kupfersalzes wurden 5 Stunden lang bei einer Temperatur von 120—130° C. getrocknet, wobei sich ein Gewichtsverlust von 0,0855 gr ergab, entsprechend 24,05% Krystallwasser. Für die Formel:

$$(C^{10}H^{10}Br^2 \begin{matrix} SO^2 \\ SO^2 \end{matrix} O > Cu + 9\ H^2O)$$ berechnen sich 24% aqua oder 9 Moleküle Krystallwasser.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Bibromcymolsulfonsäure.

Die im Vorhergehenden abgehandelten Versuche waren leider nicht im Stande, mit Sicherheit Aufschluss über die Stellung der Sulfongruppe zu geben. Ich glaubte nun durch Dehalogenisiren der Bibromcymolsulfonsäure zu einer Sulfonsäure zu gelangen, welche — da die α- wie die β-Sulfonsäure bekannt sind — die Stellung der Sulfongruppe direct ergeben musste.

1. Versuch.

Nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, dass durch Kochen der Bibromcymolsulfonsäure mit concentrirter Natronlauge an derselben eine Veränderung nicht bewirkt werden kann, wurden 15 gr Bibromcymolsulfonsäure in Wasser gelöst und mit Natronlauge das Natriumsalz dargestellt, hierauf mit Wasser versetzt, bis in einer kalten Lösung sich kein Natriumsalz mehr ausschied. In diese verdünnte Lösung, welche in mehrere Gefässe vertheilt wurde, brachte ich nach und nach 500 gr 4% Natriumamalgam und schüttelte öfters um. Nach 8tägiger Einwirkung wurde noch 1 Tag auf dem Wasserbade digerirt, bis keine Einwirkung mehr stattfand.

Hierauf wurde die stark alkalische Lösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und mit einem Gemisch bestehend aus Alkohol und etwas Aether ausgeschüttelt. Das Chlornatrium schied sich am Boden ab. Die alkoholische Lösung wurde abgedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und mit einem Gemisch von Aether und absolutem Alkohol nochmals ausgeschüttelt. Das nach Abdestilliren der Alkoholätherlösung erhaltene Produkt erscheint als ein gelber Syrup, aus welchem unter dem Exsiccator nach einiger Zeit schöne lange Nadeln auskrystallisiren. Diese Nadeln nehmen mit ausserordentlicher Leichtigkeit Wasser aus der Luft auf und zerfliessen.

Die abgepressten Nadeln zeigen den Schmelzpunkt 80° C. (uncorr.) mit Krystallwasser. Durch vorsichtiges Trocknen erhält man eine bei 105° C. (uncorr.) schmelzende Säure, welche perlmutterglänzende Blättchen bildet.

Eine qualitative Analyse auf Brom und Schwefel-

säure zeigte die Anwesenheit der letzteren, sowie das Fehlen des Brom.

Die perlmutterglänzenden weissen Blättchen lösen sich schon in einer Spur Wasser, ebenso in Alkohol, wenig dagegen in Aether.

Natriumsalz.

Dieses Salz wurde erhalten durch Versetzen der reinen Säure mit kohlensaurem Natrium. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es grosse durchsichtige, glänzende Plättchen, welche keine Aenlichkeit mit den Natriumsalzen der p-Cymol-α-sulfonsäure und p-Cymol-β-sulfonsäure, welche ich zum Zwecke der Vergleichung darstellte, besitzen. In Wasser ist dieses perlmutterglänzende Natriumsalz mit grosser Leichtigkeit löslich.

Krystallwasserbestimmung des Natriumsalzes.

0,2555 gr des lufttrockenen Salzes wurden bis zum constanten Gewichte bei 140° C. getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug 0,0165 gr, entsprechend 6,47% H^2O.

Natriumbestimmung.

0,1630gr des getrockneten Natriumsalzes wurden abgeglüht und das Natrium als schwefelsaures Natrium bestimmt:

0,1630 gr ergaben 0,0615 gr Na^2SO^4 = 0,02 gr. Na
= 12,27% Na.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde erhalten durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryum, es ist ein weisses in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver.

Ausser dieser soeben beschriebenen Säure scheint der in obigem Versuche erhaltene gelbe Syrup, aus

dem ich die in Nadeln krystallisirende Säure erhielt, noch eine zweite nicht krystallisirende Säure zu enthalten. Es gelang mir nicht diese Säure zu isoliren, weil ihre Salze gleiche Löslichkeit besitzen, wie die der ersteren.

Da die Salze der β-Sulfonsäure schwer löslich, diejenigen der α-Sulfonsäure hingegen leicht löslich sind, so dürfte jedoch hieraus gefolgert werden, dass eine α-Säure vorliegt, d. h. die Sulfongruppe benachhart der Methylgruppe steht.

Weitere Untersuchungen hierüber sind zur Zeit im hiesigen Laboratorium in Gang und werden voraussichtlich die Stellung der Sulfongruppe beweisen und die Wirkung des Natrium auf die Bibromcymolsulfonsäure klarlegen.